

(6)

Print | Close

Patent Record View

Friday, January 8 2010

Patent/Publication: JP59111753A ARTIFICIAL MEDICAL MATERIAL AND USE THEREOF

Bibliography

DWPI Title

Prosthesis for orthopaedic use etc. consists of shape memory alloy coated with material compatible with living tissue

Assignee/Applicant

Standardized: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

Inventor

KOKITA HIDEO; DOI YOSHIHIKO; DOI AKIRA

Application Number / Date

JP1982220771A / 1982-12-15

Priority Number / Date / Country

JP1982220771A / 1982-12-15 / JP

Classes/Indexing

IPC

IPC Code(1-7) A61C 8/00 A61F 1/00

(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	A61C 8/00 A51L 27/00	20060101 20060101	-	-
Core	A61C 8/00 A61L 27/00	20060101 20060101	-	-
Subclass	-	-	-	-

Legal Status

INPADOC Legal Status

Get Family Legal Status

Family

Family

Expand INPADOC Family (1)

Other

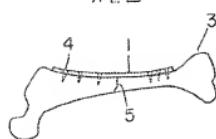
No Other exists for this Record

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

第 1 図



第 2 図



特許庁長官 若杉和夫 殿



1. 事件の表示

昭和 57 年 特許願 第 220771 号

2. 発明の名称

人工医用材料及びその使用方法

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜 5 丁目 16 番地

名称(218) 住友電気工業株式会社
社長 川上哲郎

4. 代理人

住所 大阪市此花区島屋 1 丁目 1 番 3 号
住友電気工業株式会社内
(電話 大阪 661-1031)

氏名(7881) 伊藤士 上代哲郎



5. 换正命令の日付

自発換正



6. 换正の対象

明細書中発明の詳細を説明の欄

7. 换正の内容

(1) 明細書第 4 頁 2 行目、

「スバツターリング」を「スバツターリング」に訂正する。

(2) 同書同頁 5 行目、

「總体に」を削除する。

(3) 同書第 7 頁 6 行目

「上で」を「上に」に訂正する。

(4) 同書同頁 13 行目、

「以米イオン」を「以外に電子鉱」に、「から叩き出された」を「を浴かして蒸発させた」に訂正する。

(5) 同書同頁 14 行目～15 行目、

「基板上に……を蒸発」を削除する。

(6) 同書同頁 15 行目、

「の後」を「させて」に訂正する。

(7) 同書同頁下から 5 行目、

「ング、更にその」を「ング法、更にはその」に訂正する。

(8) 同書同頁下から 4 行目、

「を反応性…………蒸発」を「に反応性ガスを導入し化合物を蒸板上に生成被覆させる反応性イオンプレーティング」に訂正する。

(9) 同書同頁下から 3 行目、

「方法がある。」を「方法もあり、またスバツターリング法もある。」に訂正する。

(10) 同書第 9 頁 6 行目、

「Protect」を「Protect」に訂正する。

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-111753

⑫ Int. Cl.³
A 61 F 1/00
A 61 C 8/00

識別記号

府内整理番号
7916-4C
7033-4C⑬ 公開 昭和59年(1984) 6月28日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 人工医用材料及びその使用方法

⑮ 特 願 昭57-220771

⑯ 発 明 者 土居陽

⑰ 出 願 昭57(1982)12月15日

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住

⑱ 発明者 小北英夫

友電気工業株式会社伊丹製作所

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住

内

友電気工業株式会社伊丹製作所

内

⑲ 発明者 土井良彦

⑳ 出願人 住友電気工業株式会社

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代理 人 弁理士 上代哲司

明 細 告

1. 発明の名称

人工医用材料及びその使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 形状記憶合金の表面にダイヤモンド、アルミニウム、アバタイトあるいはバイオグラスなど生体と親和性のある、あるいは接着性の優れた物質を PVD、CVDあるいはスパッタリングなどの方法により単層あるいは複層に被覆密着させ、これを高温で形状記憶学習させた後所定の形状として体内に埋植し界温記憶した形状に回復させることを特徴とする人工医用材料。

(2) 特許請求の範囲第(1)項において、記憶合金表面の被覆層が第1層として 1 μm~10 μm のアルミニウムを、その上に第2層として 0.5~10 μm のアバタイトあるいは 1~2 μm のダイヤモンド薄膜を被覆された層であることを特徴とする人工医用材料。

(3) 特許請求の範囲第(2)項において第2層のアバタイトがスパッタリングによる被覆であることを特徴とする人工医用材料。

(4) 形状記憶合金を人工医用材料として使用する方法において、記憶合金の表面にダイヤモンド、

アルミニウム、アバタイトあるいはバイオグラスなど生体と親和性のある、あるいは接着性の優れた物質を PVD、CVDあるいはスパッタリングなどの方法により単層あるいは複層に被覆密着させ、これを高温で形状記憶学習させた後所定の形状として体内に埋植し界温記憶した形状に回復させることを特徴とする人工医用材料の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

(1) 技術分野

本発明は特に人工骨、骨の整形、固定や歯槽骨のインプラント用などに用いる人工医用材料に関するものである。

(2) 技術の背景

従来、整形外科分野を中心として種々の金属材料が用いられているが最も問題になるのは、生体との親和性、接着性、耐食性などである。一方近年形状記憶合金の進歩は著しい。形状記憶合金とはある一定温度以上で特定の形状にある時間保つと、その形状を記憶し、その温度より低い温度で別の形状に変形させても、特定温度に加熱す

ると記憶した形状に戻るなどの秀れた特性をもつものである。この特性を生かした医用材料を考える場合、先述の生体材料としての適合性が問題となる。

形状記憶合金として種々の合金等があるが、現在 Ni-Ti 合金、Cu-Zn-Al 合金などが主流である。

これらを医用材料として用いる場合先ず問題となるのが、Ni⁴⁴ イオンや Cu⁴⁴ イオンなどの生体への毒性である。

したがつてこの問題を解決し、更に生体との親和性・結合性などを附与しないと、形状記憶合金を医用材料として使用することは出来ない。

④ 発明の開示

本発明の要点は以下の如くである。

上述の形状記憶合金の表面にダイヤモンド、アルミナ、アバタイトあるいはバイオグラスなどの物質を被覆し合金が直接生体と接触することを防止するとともに金属イオンが生体に溶出することを防止する。かつ上記物質は生体との親和性あるいは結合性に秀れているので被覆された合金は生体

適合性に富んだものとなる。その被覆の方法としては PVD、CVD あるいはスパッタリーダ法を用い合金表面との密着性を特に秀れたものとし、成形加工や形状記憶のための変形あるいは形状回復変形を阻害せず、また使用中の剥離などが絶体に生じないようにしたのが第一の特徴である。

また製造工程あるいは施術の工程としては所定寸法の合金成形体に上記の被覆処理後、高温で所望の形状に記憶学習し、當温等で施術し易いあるいは目的に適つた形状に変形し体内に施術、埋植し然るのち何らかの方法で形状回復温度に昇温させ記憶している形状に戻すことを第 2 の特徴とする。また上記被覆は単相でもよいが、必要によりアルミナを第一層とし、その上に他の物質を被覆する二重被覆となし、より一層の密着性の向上を附与することが第 3 の特徴である。

また特にアバタイトをスパッタリング法で被覆し化学組成的、また親和性・結合性など安定した性能を与えることを第四の特徴とする。

NiTi 記憶合金は、生体中での腐食も起りにくく

親和性もよいとされてはいる。しかし最近の研究では Ni⁴⁴ イオンが弱ガニ性であることが明らかになりつつあり、NiTi 合金の医用材料としての使用も危険視せねばならない。

また Cu-Zn-Al 合金では特に Cu⁴⁴ イオンは毒性を有す。したがつていずれの合金も先ずその毒性という観点から、そのままで医用材料として使用することはできない。しかしその形状記憶特性は非常に有用である。そこで表面をなんらかの物質で被覆し、直接生体と接触させないことが先ず第一の方法である。更にはこの被覆層が単に耐食性がよいとか、生体と反応しないなどだけではなく積極的に生体親和性や結合性を有する物質にすることが出来れば、形状記憶合金の医用材料としての使用は非常に有効となると考える。

そこで被覆物質としてアルミナ、ダイヤモンド、アバタイトやバイオグラスなどが有効である。個々について以下説明する。

アルミナ (Al_2O_3) は生体親和性がよく既に多結晶アルミナや单結晶アルミナ (サファイア) はイン

ブレント骨材料として使用されている程である。したがつてアルミナを合金表面に被覆すれば先述の目的は達せられる。更に一層目は $1\sim10\mu m$ 厚の緻密なアルミナとしその上に $20\sim150\mu m$ の孔を有する多孔質アルミナあるいは同程度の粗さの表面のアルミナを二重に被覆することが考えられる。これは多孔質あるいは粗度の高いアルミナにはその中に新生骨が生長し、自家骨との結合性の非常に高い骨用医用材料となる。

次いで、アバタイト (水性アバタイト $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) あるいは生体内で経時的に表面にアバタイトを生成するバイオグラス (組成例 $CaO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$) は自家骨との間に界面膜を形成せず完全に結合し更にはアバタイトは新生骨に置換される物質である。元来骨とは 65%がアバタイト、35%がコラーゲンを主とする有機物より成り立ち、合成アバタイトが骨との結合性がよいことは当然である。したがつてこれら物質を形状記憶合金の表面に直接被覆あるいはより一層の密着性を得るために $1\sim10\mu m$ のアルミナ被覆層の上に被覆す

れば、骨との結合性に秀れた骨用医用材料が得られる。

またダイヤモンド質カーボンは生体との親和性に秀れ特に抗血栓がないことが特徴である。従つてこの物質を単独あるいは先述のようにアルミナの上で被覆した合金は特に血液中に埋植される医用材料として適している。

次いで被覆の方法について述べる。

PVDとは物理蒸着法 (Physical Vapour

Deposition) の略で真空中において抵抗加熱又は電子ビーム加熱により原料を蒸発させこれを基板上で凝縮させる真空蒸着がその起源である。それ以来イオンで原料から叩き出された原子やタラスターを基板上に蒸着させるスパッタリング原料を蒸着イオン化の後、陰電圧を付加した基板上に堆積させるイオンプレーティング、更にその背面気を反応性ガスとし化合物を生成させる反応性蒸着法など様々の方法がある。

CVDとは熱やプラズマ等の助起によつて化学反応をおこすことによつて被覆するプロセスである。

得られその条件例は下記の如くである。



温度: 600~1000°C, 壓力: 10~80 torr

RF プラズマ (1856 MHz) により励起

炭化水素ガスと H₂ガスとの混合ガスを

$$(CnH_{2n+2}/H_2) = 0.005 \sim 0.2 \quad Power = 1 \sim 300 \text{ W}$$

基板温度 600~1000°C の条件下で生成する。

④アバタイトあるいはバイオグラスは複雑な成分等であるため通常化合物の被覆に用いられるイオンプレーティングや CVD で被覆することは難かしくスパッタリング法が適している。例えば下記の条件でスパッタリングすることにより密着性の高い被覆層が得られた。

スパッタリングの形態: ブレーナー型

RF スパッタリング

ターゲット: アバタイト又はバイオグラスそのもの

背面気圧力: Ar 10⁻⁸ Torr

RF 出力: 2W/cm²

る。気体となる原料ソースを導くことが必須であり金属元素の原料としてはハロゲン化物や有機金属を用いる。

以上のようにいずれも化合物あるいは単体物質の薄膜を他の物体の表面に被覆する技術であり、それぞれ上述のような特徴を有している。

従つてアルミナの被覆法としては下記のような条件での PVD あるいは CVD 法が本目的の適合に適している。

④ PVD 法によるアルミナ被覆条件例

O₂ 霧氷 10⁻⁴~10⁻³ Torr、基板温度 300~500°C の条件下で Al₂O₃ を電子銃にて蒸発させ高周波によりプラズマを発生させて活性化し数百 V のバイアスを印加した基板上に Al₂O₃ を被覆する。

⑤ CVD 法によるアルミナ被覆条件例

2 AlC₂ + 3 CO₂ + 3 H₂ → Al₂O₃ + 6 HC₂ + 3 CO
基板温度: 950°C~1000°C 全圧力: 50~60 torr にて上式の反応を行う。

⑥ またダイヤモンド被覆はプラズマ CVD 法で

基板バイアス: 50V

次いで被覆層の厚さの設定理由について述べる。アルミナを下地被覆とする場合の目的は合金及び第2層被覆との間にそれで強固な密着性を与えるとともに、合金の表面を完全にシールすることである。1 μm 以下ではピンホールなどのためにシール性に難点があり、また 10 μm 以上に厚くすることは上述の目的から無意味であるため 1~10 μm であれば充分である。

この下地密アルミナ層の上に更に多孔質アルミナ層などを被覆する場合は最低その孔径の半分程度厚さが必要であるが、厚すぎると被覆合金そのものの変形により剥離するので最大 100 μm 以下が好ましい。

またアバタイトはその特性上厚くする必要はないので、单層の場合はシール性の点から 5~10 μm 厚さで充分でありアルミナを下地とする場合は 0.5~5 μm でよい。

またダイヤモンド被覆は非常に緻密な折出層が得られるので、单層あるいは複合層の場合でも 1~

2 μm の被覆で充分である。

上記の厚さは、合金表面のシール性、生体との親和・結合性、被覆合金体の変形による被覆層の剥離がないこと及び経済性から決定されたものである。

次いで製造工程について述べる。

所定の寸法に合金を加工したのち、被覆処理し、次に形状記憶学習を高温、例えばNiTi合金の場合 300°C ~ 500°C の間でさせる。その後冷却し、施術に適した任意の形状に変形させ施術埋植し、記憶回復点以上の温度にし、記憶した形状に戻し、所期の目的を達せさせることを待機としている。特に前段の被覆処理後記憶学習させる理由は下記の如くである。すなわち PVD、CVDなどは材料が高温（通常 700°C ~ 1000°C）となりそれ以前の記憶は消失してしまう。またこの処理中に形状を記憶させることも原理的には可能であるが温度が高すぎると回復時の材料の応力が小さく、機械的作用力が小さく実用になり難いからである。従つて被覆処理後形状記憶学習処理とした。このとき問

題となるのは被覆層と合金との密着（接觸）強度でありその厚みである。

そのため前述のような被覆法と被覆厚さに限定したものである。

次に実施例を示す。

実施例

形状記憶合金として、記憶回復温度が約 50°C の NiTi (Ni : Ti = 1 : 1) 合金を用い、第 1 図のような骨折部固定用ボーンプレートを作成した。この表面に先ずアルミニウムを約 5 μm 厚で被覆しその上に孔径約 60 μm の多孔質アルミニウムを 40 μm 厚約 8 μm 厚のアバタイト及び約 1.5 μm 厚のダイヤモンド被覆したものをそれぞれ作成した。

その被覆工程の条件は前述の例として示したものとほぼ等しい。このような物体の両端をチャツキングし接合方向に 3% の引張変形を与えつつ 450°C で 15 分間保ち、形状を記憶させた。その後常温で同様にさらに 5% の伸びが与えられた形に変形させた。

このボーンプレートを用い、犬の大脛骨の骨折手

術に適用した。即ち第 2 図のように骨折した骨 3 にボーンプレート 1 を止めピン 2 により固定したのち、周囲より約 55°C に加熱した。ボーンプレートに記憶した形状に戻らうとし、（この場合は縮もうとし）骨折部端末開口が確実に接し、骨の修復に有効な力をも作用した。

術後 6 ヶ月後、術部を観察した、それぞれ接合は従来のステンレス鋼製ボーンプレートを用いたものより早く完全になされており、表面に多孔質アルミニウム及びアバタイトを被覆したものはそれぞれ、骨と接合していた部分には新生骨が生成しており、また他の部分も癒合などの変化なくそのままプレートを入れて置いても充分なることを示していた。

またダイヤモンド被覆のものは生体との界面に非常に薄い界面が生成しているのみで他はなんの変化もみられなかつた。

4 図面の簡単な説明

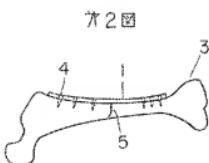
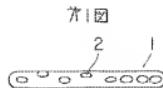
第 1 図は本発明の実施例であるボーンプレート
第 2 図は骨折部固定する正面図である。

1 : ボーンプレート、2 : 孔、3 : 骨、4 : ピン

代理人 弁理士 上代哲司



昭和 58 年 10 月 6 日



特許庁長官 若杉和夫 謹



1. 事件の表示

昭和 57 年 特許願 第 220771 号

2. 発明の名前

人工医用材料及びその使用方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

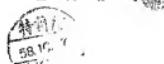
住所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地
名 称(213) 住友電気工業株式会社
社 長 川上晋郎

4. 代理人

住所 大阪市此花区島造 1 丁目 1 番 8 号
住友電気工業株式会社内
(電話 大阪 601-1051)

氏名(7881) 井畠士

上 代 周 司



5. 補正命令の日付

自 発 補 正



6. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第 4 頁 2 行目、

「スパツタリーグ」を「スパツタリング」に訂正する。

(2) 同書同頁 5 行目、

「絶体に」を削除する。

(3) 同書第 7 頁 6 行目

「上で」を「上に」に訂正する。

(4) 同書同頁 18 行目、

「以来イオン」を「以外に電子線」に、「から叩き出された」を「を落かして蒸発させた」に訂正する。

(5) 同書同頁 14 行目～15 行目、

「基板上に ……を蒸発」を削除する。

(6) 同書同頁 15 行目、

「の後」を「させて」に訂正する。

(7) 同書同頁下から 5 行目、

「シグ、更にその」を「シグ法、更にはその」に訂正する。

(8) 同書同頁下から 4 行目、

「を反応性 ……蒸着」を「に反応性ガスを導入し化合物を基板上に生成被覆させる反応性イオンプレーティング」に訂正する。

(9) 同書同頁下から 8 行目、

「方法がある。」を「方法もあり、またスパツターフ法もある。」に訂正する。

(10) 同書第 9 頁 6 行目、

「Protce」を「Protatc」に訂正する。